Darstellung und Untersuchung reinen, geschmolzenen Molybdäns.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Wilhelm Lederer
aus Bruck bei Erlangen.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schulz.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1910.

Erlangen 1911.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich spreche an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen aufrichtigen Dank aus.

Auch Herrn Dipl.-Ing. Dr. Ludwig Weiss danke ich nochmals verbindlichst für die wertvollen Anregungen und freundlichen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Ueberlassung seines elektr. Schmelzofens.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0081

Einleitung.

Das Molybdän, ein auf unserer Erde ziemlich häufig und in nicht geringen Mengen vorkommendes Metall, vermochte erst in den letzten Jahrzehnten allgemeineres Interesse zu erregen.

Haenig führt in der österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen in dem Aufsatz: „Die Bedeutung des Molybdäns für die Technik" über dieses Element folgendes aus:

„Die Erze des Molybdäns sind:

1. Der Molybdänglanz, MoS_2 (Molybdänit) und
2. der Molybdänbleispat, $PbMoO_4$ (Wulfenit),

die in Finnland, Grönland, Böhmen sich finden, sehr zahlreich aber speziell in den Vereinigten Staaten gefunden werden, in welchen das Metall meist als Molybdänit vorkommt. In Kalkstein findet es sich meist nur in kleinen Flocken, während es in Quarzadern bis zu Flocken von einigen Zoll Länge anwächst.

Die Gewinnung des Metalls aus den Erzen erfolgt meist im elektrischen Ofen durch Reduktion. Im Wulfenit lässt es sich leichter von der Gangart trennen als im Molybdänit.

In Amerika sind Molybdänlager in Menge, so in Montana, wo derartige Vorkommen bei Dillon, Sheridan und Ophir geschürft sind. Produziert wurde 1906 aber nur von Homestake, Mont. Auch in Maine findet sich Molybdänit, ohne dass sich die Ausbeute gerade lohnte. Dagegen sind 9 Vorkommen in Californien und Colorado während des Jahres 1906 abgebaut worden, während in

Washington, Oregon und Arizona die Fundstätten unberührt liegen blieben, obwohl die aus der Nähe von Vail (Ariz.) stammenden Muster ausgezeichnet ausgefallen sein sollen. Der Molybdänit kommt übrigens, was auch sonst häufig der Fall sein soll, dort mit Kupfererzen zusammen vor. Wulfenit wurde nicht gefördert, obwohl er in Utah, Arizona, Nevada und New-Mexiko bekannt ist. Doch sind die dortigen Vorkommen ziemlich unrein. So bleiben als Hauptquellen für die Molybdänerze bis jetzt nur Norwegen, Neu-Süd-Wales und Japan übrig, von denen die ganze Produktion stammt.

Die Preise für Molybdän, die in den 60er Jahren sehr hoch waren, sind seit Mitte der 90er Jahre stark gefallen. Sie betrugen nach den Preislisten von E. Merk, Darmstadt, per kg:

1862—1866	ℳ 700.—	1881—1885	ℳ 520.—
1867—1870	„ 601.—	1886—1890	„ 500.—
1871—1875	„ 500.—	1891—1893	„ 404.—
1876—1880	„ 580.—	1894—1899	„ 85.—
		1900—1902	„ 85.—

Was die Verwendbarkeit des Molybdäns für Stahl anlangt, so ist seine Wirkung analog der des Wolframs, auch beim Härten zeigen Molybdänsstahle dieselben Erscheinungen. Es wurden drei Arten von Stahl damit hergestellt:

1. Werkzeugstahle,
2. zur Fabrikation von Federn und
3. für Permanente Magnete.

Die Stahle sind an sich sehr hart, aber dabei nicht zerbrechlicher als Kohlenstoffstahle.

Meist ist die Herstellung dieser Stahle Fabrikationsgeheimnis. Für die Zwecke als Werkzeugstahle dürften sie jetzt mehr und mehr durch die Wolframstahle verdrängt werden, zumal sie nicht bessere Resultate als jene geben, wohl aber teurer sind, obwohl man weniger Zusatz von Molybdän braucht als von Wolfram. Zu per-

manenten Magneten dagegen eignen sich derartige Molybdänstahle besser als die Wolframstahle. Meist werden dazu Stahle genommen, die 3,72% Molybdän und 1,21% Kohlenstoff enthalten. . . . . .

Was die sonstige technische Verwendung des Molybdäns dann anlangt, so wird es in Form von Ammonium-Molybdat zur Bestimmung des Phosphorgehaltes im Eisen benützt; speziell in den Vereinigten Staaten werden jährlich mehrere Tonnen für solche Zwecke benützt. In Europa wird Ammonium-Molybdat als feuerfestes Material oder als desinfizierendes, keimtötendes Mittel verwendet. Molybdänsalze werden des weiteren in der Glasindustrie zur Erlangung einer schönen blauen Farbe gebraucht. Auch für elektrische Lampenfäden suchte man es zu verwenden, doch scheint sein Schmelzpunkt für diese Zwecke zu niedrig zu sein."

Ueber die Verwendung des Molybdäns zur Stahlerzeugung schreibt Pietrusky in der Zeitschrift für angewandte Chemie (Jahrg. 4, S. 241):

„Der Molybdänstahl wird besonders für grosse Kurbeln und Treibwellen, grosse Geschütze, Gewehrläufe und Kesselplatten empfohlen. Die dem Stahle durch das Molybdän verliehene, sehr bedeutende Ausdehnungsfähigkeit macht ihn auch speziell für die Drahtfabrikation geeignet.

Nach privaten Mitteilungen des Herrn Dr. H. Goldschmidt in Essen ist die Härtewirkung des Molybdäns siebenmal so gross als die des Wolfram. . . . ."

Der erste, der metallisches Molybdän, allerdings in stark verunreinigtem Zustande, herstellte, war Hjelm 1790.

Reineres Metall erhielt dann später Berzelius. Er sublimierte Molybdäntrioxyd in Platingefässen und reduzierte das reine Oxyd in einer Porzellanröhre durch Ueberleiten von Wasserstoff. Er erhielt dabei pulverförmiges Molybdän von blassgrauer Farbe, das jedoch nicht rein

war, sondern niedere Molydänoxyde enthielt. Erhitzte man bis auch diese fast vollständig verschwanden, so wurde bei der hohen Temperatur das Porzellanrohr von Molybdän stark angegriffen. Benützte man, um dies zu verhindern, Platinschiffchen, so gab es Legierungen mit Platin.

Die Reduktion von gasförmigen Molybdänchloriden mit Wasserstoff wurde von v. Uslar (Annal. der Chemie 94) versucht. Er erhielt jedoch kein reines Metall.

Debray (Compt. r. 66, 702) stellte Molybdän durch Reduktion mit Kohlenstoff her. Das Produkt enthielt immer 4—5% Kohlenstoff.

Um bei der Reduktion mit Wasserstoff, die niedrigen Oxyde leichter zu beseitigen, empfahlen Meyer und Haas, dem Wasserstoff etwas trockenes Chlorwasserstoffgas beizumischen. Es sollte dadurch mit den Oxyden des Molybdäns die leichtflüchtige Verbindung MoO_3 2 HCl gebildet werden.

Von der Pfordten (Diss. 1889) schlug vor, das Molybdändisulfid mit Wasserstoff zu Metall zu reduzieren. Doch scheint diese Methode auch nicht befriedigt zu haben.

Moissan war der Erste, der geschmolzenes Molybdän herstellte. Er benützte die ausserordentlich hohen Temperaturen seines elektrischen Ofens, um Molybdändioxyd mit Kohlenstoff zu reduzieren. Molybdändioxyd bekam er durch Erhitzen von Ammonium-Molybdat in einem feuerfesten Tiegel im Perrot'schen Ofen. Das Oxyd wurde dann mit Zuckerkohle gemischt und in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen erhitzt. Bei einer Stromintensität von 350 Ampère und 70 Volt resultierte nach 7—8 Minuten eine Schmelze von 9% Kohlenstoffgehalt.

Dieser Kohlenstoffgehalt ging sehr zurück, als man bei einem zweiten Versuch einen Ueberschuss von Kohlenstoff vermied und die Stromstärke auf 800 Ampère steigerte. Dabei wurde verhindert, dass die Schmelze bis

zur Tiegelwand kam, da das geschmolzene Molybdän sehr energisch Kohlenstoff aus dem Tiegel aufnimmt. Das so erhaltene Produkt wurde von Moissan „Rohmolybdän" genannt. Es ist weiss, sehr spröde, schwer zu zertrümmern, sehr hart (Stahl und Quarz werden geritzt). Spezifisches Gewicht 8,6—8,9. Der Schmelzpunkt sinkt stark mit dem Kohlenstoffgehalt. Moissan gibt folgende Zusammensetzung an:

Mo	C	Schlacke	Farbe
95,83 %	3,04 %	6,74 %	weiss
92,46 %	6,61 %	—	grau

Moissan hat obiges Verfahren dann noch so abgeändert, dass er eine zur Reduktion des Oxydes nicht ausreichende Menge von Kohle zufügte und nur den mittleren Teil des Tiegelinhaltes schmolz, wobei zwischen diesem und der Tiegelwand eine Schicht des ungeschmolzenen Molybdäns übrig blieb, die das geschmolzene Metall vor Kohlenstoffaufnahme aus dem Tiegel schützte. Er will auf diese Weise reines Molybdän erhalten haben, da seine Analyse ergab:

Mo	99,98 %	99,37 %	99,89 %	99,78 %
C	0,00	0,01	0,00	0,00
Schlacke	0,13	0,28	0,08	0,17

Das spez. Gew. ist 9,01. Das Metall kann gefeilt und in der Wärme geschmiedet werden. In Kohlenstoff erhitzt zementiert es sich und wird härter. Das Rohmolybdän verliert beim Erhitzen in einer Oxydmasse Kohlenstoff und wird weicher.

Es ist aus dem von Moissan beschriebenen Verfahren nicht zu ersehen, warum das Molybdän keinen Kohlenstoff mehr hat, denn Gelegenheit Kohlenstoff aufzunehmen, ist schon durch den Kohletiegel und die Atmosphäre des Ofens reichlich gegeben.

Vandenberghe und Mai (siehe weiter unten) gelangten, als sie Molybdän nach dem Moissan'schen

Verfahren herstellen wollten, jedesmal zu negativen Resultaten.

Des weiteren wurde die Herstellung von reinem Molybdän nach einen für Sternberg und Deutsch patentierten Verfahren (Patentblatt 14 D. R. P. 69704, 1890) versucht. Es soll hier durch Erhitzen eines Gemisches von Calcium-Molybdat mit Kohlenstoff auf 1000 bis 1400° Molybdän erhalten werden. Das Produkt ist jedoch ebenfalls unrein.

Vandenberghe (Zeitschr. f. anorg. Chemie 11) prüfte verschiedene Methoden zur Darstellung von Molybdän.

1. Methode von Berzelius:

Das dabei erhaltene Molybdän enthielt Oxyde.

2. Meyer und Haas:

Die im Molybdän enthaltenen Oxyde konnten durch Beimischung von Chlorwasserstoff zum reduzierenden Wasserstoff nicht vollständig entfernt werden.

3. Von der Pfordten:

Das auf diese Weise hergestellte Molybdän war jedesmal schwefelhaltig.

Vandenberghe analysierte dann weiter Moissan'sches Molybdän und fand, dass es ebenfalls nicht vollständig rein war.

Auch das nach dem Verfahren von Sternberg und Deutsch gewonnene Metall enthielt nach Vandenberghe bis zu 8% Kohlenstoff.

Die Darstellung von reinem Molybdän wurde weiter von Guichard (C. R. 122) versucht, indem er Molybdänglanz in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen bei Luftabschluss stark erhitzte. Der Molybdänglanz soll dabei in Metall und abdestillierenden Schwefel dissozieren.

Resultat:

Mo	Fe	C
91,3%	2,1%	7,2%
91,8	2,1	6,46

Stavenhagen (Bericht d. d. chem. Ges. 32) unternahm gleichfalls die Erzeugung von Molybdänmetall. Er wollte Molydäntrioxyd mit Aluminiumpulver reduzieren. Um die Reaktionstemperatur zu erhöhen, fügte er flüssige Luft zu. Die Versuche lieferten aber ungünstige Ergebnisse.

Rogers und Mitchell (Journ. Amer. chem. Soc. 22) schlugen vor, bei der Gewinnung des Molybdäns mit Wasserstoff statt des flüchtigen Molybdäntrioxyds das nicht flüchtige Mo_3O_8 zu benützen. Letzteres erhielten sie durch Reduktion des Ammonium-Molybdats mit Stannochlorid.

Weiss und Aichel (Liebigs Annal. 337) erhielten bei der Reduktion von Molybdäntrioxyd mit Mischmetall (Legierung der Metalle der seltenen Erden, die eine höhere Verbrennungswärme besitzt als Aluminium) silberweisse Kugeln von Molybdän. Dieselben besitzen einen krystallinen Bruch und sind nicht magnetisch. Weitere Eigenschaften sind nicht angegeben.

Rosenheim und Braun (Zeitschr. f. anorg. Ch. 46) stellten Molybdän nach dem Goldschmidt'schen Verfahren mit Aluminium aus Molybdäntrioxyd her. Um die Reaktion zu verlangsamen, fügten sie Flussspat hinzu. Der Tiegel mit dem Gemisch wurde in einen zweiten grösseren gestellt und der Zwischenraum mit Thermit ausgefüllt. Das Gemisch von Molybdäntrioxyd, Aluminium und Flussspat wird zur gleichen Zeit wie der Thermit in Reaktion gebracht. Es resultiert silberweisses Metall mit krystallinem Bruch. In verdünnten Säuren löst es sich langsam, in konzentrierter Schwefelsäure ziemlich rasch auf. Man erhielt Stücke bis zu 80% Reinheit Einzelne Proben sollen fast rein gewesen sein.

H. Goldschmidt in Essen stellte Molybdän durch Reduktion des Oxydes mit Aluminiumpulver her. Es enthielt immer etwas Aluminium und Spuren von Eisen.

Binet du Jassoneix (C. r. 143) reduzierte Mo-

lybdändioxyd mit Bor. Er berichtet darüber folgendes: „Das im elektrischen Ofen geschmolzene Molybdän greift den Kohletiegel stark an und es ist dann Molybdäncarbid im Molybdän enthalten. Schmilzt man aber ein Gemisch von Molybdändioxyd und der theoretischen Menge Bor im elektrischen Ofen, so erhält man reines, hämmer- und feilbares Molybdän. Mit einem Ueberschuss von Bor wird die Masse schwer schmelzbar, bis schliesslich der Tiegel durch die Borsäure angegriffen wird und schmilzt. Ein Gemisch von Molybdän mit 15—20% Bor schmilzt bei 400 Ampère und 100 Volt in 2—3 Minuten in einem Magnesiatiegel. Bei höherem Borgehalt ist die Stromintensität auf 500—600 Ampère zu steigern. Bei dieser hohen Temperatur enthält die Atmosphäre des Ofens viel Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, welche auf das Bor unter Bildung von Kohlenstoffborid einwirken. Das Aussehen und die Eigenschaften der Schmelzen wechseln mit dem Borgehalt. Reines Molybdän hat die Dichte 9,01 und ritzt Glas nicht. Schmelzen mit einem Borgehalt bis 20% sind weiss, brüchig und ritzen zum Teil Quarz. Dichte 6. Gebundener Kohlenstoff findet sich nicht anders als in Form von Kohlenstoffborid.“

Analysen sind nicht angegeben.

Auch hier ist nicht ersichtlich, wie die Kohlenstoffaufnahme aus der Elektrode vermieden wird. Ausserdem kann doch das Bor nicht unbeschränkt Kohlenstoff aufnehmen, ohne auch nur eine Spur in das Molybdän übergehen zu lassen. Es soll doch zur Reduktion des Molybdänoxydes nur die theoretische Menge Bor verwendet werden. Dies geht dann über in Borsäure und kann die Kohlenstoffaufnahme nicht mehr verhindern. Es kann aber auch die Borsäure den eindringenden Kohlenstoff oxydieren, dabei geht sie aber selbst in Bor über und dies legiert sich dann mit dem Molybdän. Es ist also in keinem Fall reines Molybdän erhältlich.

Biltz und Gärtner (Bericht d. d. chem. Ges. 39)

versuchten Molybdän nach der Methode von Stavenhagen herzustellen. Sie konnten aber nie reines Metall erhalten.

Bessere Resultate erzielten sie mit dem Verfahren von Rosenheim und Braun, bei dem sie aber statt der flüchtigen Molybdänsäure das nicht flüchtige Molybdändioxyd mit Aluminium und Flussspat mengten. Molybdändioxyd erhielten sie aus Molybdänsäure durch Reduktion mit Wasserstoff bei mässiger Rotglut. Die Ausbeute war gut. Analyse:

Mo	98,6—98,3%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,5—0,8%
SiO_2	0,7—0,8%

Die Darstellung von reinem metallischen Molybdän bildete ferner den Inhalt einer Arbeit von Mai (Diss. 06). Nach vielen vergeblichen Versuchen — angewendet wurden unter anderen die Methoden von Moissan und von Weiss und Aichel — gelangte der Verfasser zu einem günstigen Resultat, indem er 2 kg Molybdänglanz mit 2 kg gebrannten Kalk und 1,4 kg Flussspat mischte. Dieses Gemisch wurde in einem Lichtbogen zwischen Graphitstäben bei 600—800 Ampère und 110 Volt geschmolzen. Die Analyse ergab:

Mo	S	Fe	Si
64,43%	31,09%	3,18%	0,87%

Als man die geschmolzene Masse noch zweimal im elektrischen Ofen erhitzte — das zweite Mal mit 70 bis 100 Ampère und 30—40 Volt — resultierte ein Regulus von folgender Zusammensetzung:

Mo	=	98,95%
Fe	=	0,67%

Vollständig rein konnte es also nicht erhalten werden.

Neumann (Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 1908) reduzierte Molybdänoxyde mit Silicium. Das resultierende Metall war immer siliciumhaltig.

Schliesslich unternahmen noch Pring und Fielding (Journ. Chem. Soc. London 95) die Darstellung reinen Molybdäns. Sie leiteten über einen Kohlenstab, der durch einen starken Strom zum Glühen erhitzt war, vergastes Molybdänchlorid. Es bildete sich auf dem Stab ein Ueberzug von Molybdän, der nach einigem Erhitzen in Carbid überging.

Wenn man nun die vorstehend angeführten Verfahren und ihre Resultate miteinander vergleicht, so wird man finden, dass die Methoden, die ihrer Aufgabe am nächsten gekommen sind, die von Moissan und von Weiss und Aichel sind. Doch haben Nachprüfungen — bei Moissan, von Vandenberghe und Mai, bei Weiss und Aichel von Mai — ergeben, dass auch diese Ausführungen keine genügenden Resultate liefern. Eine sichere Methode zur Herstellung von chemisch reinem, geschmolzenen Molybdän existiert also nicht.

Hier muss man sich nun fragen, welche grossen Schwierigkeiten das Zustandekommen eines einwandfreien Verfahrens trotz der vielen Versuche und des grossen Energieaufwandes verhinderten. Die folgenden Ausführungen sollen diese Frage kurz beantworten.

Um geschmolzenes Molybdän herzustellen, muss man mit sehr hohen Temperaturen arbeiten, wie sie das Goldschmidt'sche Verfahren, der elektrische Lichtbogen, und die elektrische Widerstandsheizung liefern. Bei diesen Wärmegraden ist aber das Molybdän ein äusserst reaktionsfähiges Element. Es wird also aus dem Schmelztiegel, den Elektroden, der Schlacke und der Atmosphäre Stoffe aufnehmen, das heisst sich verunreinigen. Alle diese Gelegenheiten zur Verunreinigung sind bei den bis jetzt bekannten Verfahren gegeben und müssten bei einer neuen Ausführung eben vermieden werden. Es müssen also vor allem die Schmelztiegel und mit ihnen das Goldschmidt'sche Verfahren und die Widerstandsheizung ausscheiden. Um beim Schmelzen im Lichtbogen eine Ver-

unreinigung durch die Elektroden zu verhindern, werden diese aus dem zu schmelzenden Metallpulver, das nach irgend einem der bekannten Verfahren hergestellt ist, gepresst. Als Atmosphäre wäre Wasserstoff zu wählen. Da bei der starken Wärmekonzentration des elektrischen Lichtbogens eine teilweise Verdampfung der schmelzenden Massen eintritt, so wäre zu erwarten, dass das vorläufig noch unreine Metall dadurch gereinigt wird, dass neben einem Teil des Molybdäns die leichter flüchtigen Verunreinigungen abdestillieren. Am günstigsten müsste dann die Reinigung in einer Atmosphäre von möglichst niedrigem Druck oder im Vakuum ausfallen.

Nach diesen hier aufgeführten Ideen hat W. von Bolton (Zeitschr. f. Elektrochemie 11) bei Siemens u. Halske, Berlin, reines, geschmolzenes Tantal hergestellt. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens und der Vakuumöfen gibt er aber im geschäftlichen Interesse der Firma nicht an.

Ich versuchte nun diesen Gedankengang auch für die Herstellung von reinem, geschmolzenen Molybdän fruchtbar zu machen, was mir auch nach einigen Abänderungen gelang.

Zu meinen Schmelzversuchen benützte ich einen von L. Weiss konstruierten Vakuumofen, in welchem ausser Molybdän noch Wolfram, Titan und Zirkon geschmolzen wurden.

Die Aufgabe, die ich mir stellte, lautete kurz gefasst: Herstellung von reinem, geschmolzenem Molybdän und Untersuchung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie Bestimmung einiger Konstanten.

Experimenteller Teil.

1. Schmelzversuche.

Das reine Molybdän sollte aus nach einem bekannten Verfahren in unreinem Zustande erhaltenem Metall hergestellt werden. Da es von diesen Verfahren eine grosse Anzahl gibt, die eine verhältnismässig gute Ausbeute liefern, wurde darauf verzichtet, das zu verwendende Metall selbst herzustellen, da ja voraussichtlich ein wissenschaftlicher Erfolg in Form einer Verbesserung der Verfahren nicht zu erzielen war. Das Material, mit dem gearbeitet werden sollte, wurde von Biermanns Metallindustrie Hannover bezogen.

Dieses Biermann'sche Molybdän ist ein grauschwarzes Pulver ohne Metallglanz. Von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es wenig angegriffen unter Bildung einer blauen Lösung. Verdünnte und noch mehr konzentrierte Salpetersäure verwandeln es, besonders beim Erwärmen, ziemlich rasch in Molybdäntrioxyd unter Entwicklung von Stickoxydgas. Nach kurzer Zeit scheint alles Molybdän oxydiert zu sein. Wenn man jedoch mit Ammoniak neutralisiert und die Molybdänsäure im Ueberschuss sich auflösen lässt, dann erscheinen noch unzersetzte Teilchen von Molybdän. Filtriert man ab und versetzt den Rückstand nochmals mit Salpetersäure, so wird er zwar ebenfalls oxydiert, doch zeigen sich beim Auflösen mit Ammoniak immer wieder unangegriffene Partikelchen von Molybdän. Das durch die Oxydation mit Salpetersäure entstehende Molybdän-

trioxyd bildet eben nach kurzer Zeit einen schützenden Ueberzug über dem Metall, sodass dann keine Oxydation mehr eintreten kann.

In Salpeter-Salzsäure ist das Metallpulver vollständig löslich zu einer braunen Flüssigkeit. Wenn man beim Auflösen etwas erwärmt, damit die Reaktion nicht zu langsam vor sich geht, so entweichen mit dem abgehenden Chlor Dämpfe von Molybdänchlorid, allerdings in kaum nachweisbaren Mengen.

Schüttelt man das Pulver mit Wasser um und lässt es einige Tage stehen, so wird die überstehende Flüssigkeit schwach blau gefärbt durch Bildung von niederen Molybdänoxyden.

An der Luft erhitzt, verglimmt es zu Molybdänsäureanhydrid. In Sauerstoff verbrennt es mit blendend weissem Lichte unter Entwicklung eines starken Rauches von Molybdäntrioxyd.

Leitet man Wasserstoff über das von aussen erwärmte Pulver, so wird es hellgrau. Einzelne Flitter bekommen Metallglanz. Hinter der erwärmten Stelle beschlägt sich die Röhre mit Wasser.

Beim Ueberleiten von Chlor werden dicke, braune Dämpfe von Molybdänpentachlorid entwickelt, die unter Aufglühen des Pulvers abdestillieren. Erwärmt man etwas, so entweicht sämtliches Molybdän in Form von Chlorid unter Zurücklassung von Kohlenstoff und Siliciumdioxyd.

Schüttelt man das Pulver mit Bromwasser, dann wird dieses vollständig entfärbt.

Alkalien sind ohne Einwirkung.

Mischt man das Metallpulver mit Salpeter und berührt das Gemenge mit einem glimmenden Span, so verpufft es mit ziemlicher Heftigkeit. Nimmt man zu dem Gemisch einen Ueberschuss von Salpeter und erwärmt es vorsichtig in einem Reagenzrohr oder einem Tiegel, so geht es unter geringem Aufschäumen nach und

nach über in eine klare Flüssigkeit, die zu einer gelblichen Schmelze erstarrt. Die aus Kalium-Molybdat bestehende Schmelze ist in Wasser sehr leicht und vollständig löslich.

Um das Pulver zu analysieren, versuchte ich zuerst die Auflösung mit Salpetersäure. Da aber, wie schon erwähnt, keine vollständige Oxydation zu erzielen war, nahm ich statt Salpetersäure Königswasser. Auch diese Methode musste ich aufgeben, da mit dem Chlor immer Molybdänchlorid sich verflüchtigte. Ich benützte schliesslich zur Zersetzung des Materials Kalisalpeter. Das Gemisch wurde in einem Platintiegel vorsichtig erwärmt. Die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst und weiter behandelt. Die analytische Methode findet sich am Ende dieser Arbeit beschrieben.

Die Resultate waren wie folgt:

Metall angewandt:	0,3370 g	3,1436 g	2,9670 g	0,7936 g
Molybdän gef.	0,3291 g	3,0742 g	2,8958 g	0,7692 g
„ %	97,7 %	97,8 %	97,6 %	97,00 %

Im Mittel ca. 97,5% Molybdän.

An Verunreinigungen wurden gefunden: Kohlenstoff, Silicium, Eisen, Aluminium und Sauerstoff.

Die quantitative Analyse ergab für diese Beimengungen:

Eisen	0,17 — 0,2 %
Aluminium	0,7 %
Kohlenstoff	0,81 — 0,87 %
Silizium	0,93 — 1,1 %
Sauerstoff	0,84 %
insgesamt:	8,45 — 3,7 % Verunreinigung.

Metallpulver = 97,5% Mo 3,45—3,7% Fremd.-Best.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendete ich das Muthmann'sche Pyknometer. Um die zwischen den Metallteilchen sitzenden Luftbläschen zu entfernen, evakuierte ich nach dem Einbringen des Pul-

vers ins Wasser sehr stark. Es konnte auf diese Weise die Luft vollkommen entfernt werden. Die Messungen hatten folgendes Ergebnis:

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g	8,6001 g
Metall	6,9224 g	6,9224 g	6,9224 g
Pyknometer + Metall + Wasser	24,1244 g	24,1256 g	24,1308 g
Temperatur t^0	15^0	15^0	14^0
Volumen d. Pyknometers bei t^0 in g Wasser	9,3835 g	9,3835 g	9,3847 g
Gew. d. verd. Wassers	0,7816 g	0,7804 g	0,7764 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,7823 ccm	0,7811 ccm	0,7770 ccm
Spez. Gew. bezw. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	8,8368	8,8608	8,9059

In Mittel : 8,8

Aus dem Metallpulver sollten nun Stifte gepresst werden. Die Versuche mit einer Schraubenpresse fielen nicht günstig aus wegen des zu geringen Druckes. Um nicht noch mehr Verunreinigungen dem Pulver beizumengen, sollte kein Bindemittel verwendet werden. Man musste deshalb mit höherem Druck arbeiten, was ausführbar war mit einer hydraulischen Presse im hiesigen mechanisch-technischen Laboratorium. Die zerlegbare Pressform bestand aus Stahl. Die Druckfläche des Stempels war 0,5 cm breit und 12,8 cm lang. Gepresst wurde gewöhnlich mit einem Druck von 90 Tonnen pro 1 qcm, was einem Gesamtdruck des Stempels von $0{,}5 \times 12{,}8 \times 90 = 576$ t entspricht.

Die dabei resultierenden Stifte waren vorsichtig aus der Form zu nehmen. Sie leiteten den elektrischen Strom, doch war der Widerstand ziemlich gross, sodass sie schnell warm wurden. Wenn man die Stifte im Wasserstoffstrom glühte, wurden sie in der Farbe heller und leiteten besser. Ein Stift von 0,25 qcm Querschnitt und

5 cm Länge hatte vor dem Glühen in Wasserstoff einen Widerstand von 822 Ohm, nach dem Erhitzen betrug er nur noch 318 Ohm. Gemessen wurde der Widerstand mit der Wheatstone'schen Brücke.

Da die Stifte beim Einschrauben in die Elektroden sehr leicht infolge des Schraubendrucks zersprangen, auch beim Schmelzen bei der Berührung abbrachen, suchte man sie zu härten. Man hatte beobachtet, dass vorher erhitzte Stifte widerstandsfähiger waren. Um ein einfaches, gleichmässiges Erwärmen zu erreichen, wurden auf einer Tonplatte die Polenden einer Leitung in ca. 7 cm gegenseitiger Entfernung festgeschraubt; auf die Pole wurde dann als Verbindungsstück ein Stift gelegt und nach und nach immer mehr Strom eingeschaltet, bis der Stift in heller Rotglut war. Es entstand dabei sublimierendes Molybdäntrioxyd. Dann wurde ausgeschaltet und erkalten gelassen. Die so behandelten Stifte waren sehr hart und zeigten beim Anfeilen Metallglanz. Die von Neumann (Diss. 1909) ausgeführte Fritt-Methode war mir damals noch nicht bekannt.

Es soll hier nur eine kurze Beschreibung des verwendeten Weiss'schen Vakuumofens folgen. Ausführliche Angaben darüber sind in der Arbeit von Neumann (Dissertation 1909, München, Techn. Hochschule) enthalten.

Der Ofen stellt einen Kupferzylinder vor, der oben und unten durch zwei abgestumpfte Kegel abgeschlossen wird. Durch die beiden Kegelkuppen sind zwei Elektroden aus Kupfer eingeführt, die in Stopfbüchsen bewegt werden können. Die Arbeitsöffnung kann durch eine Messingplatte, in der eine Glasscheibe zur Beobachtung der Schmelzvorgänge eingelassen ist, luftdicht verschlossen werden. Der Ofen sowie die beiden Elektroden sind doppelwandig und können mit strömendem Wasser gekühlt werden. Die Stromzuleitung erfolgt so, dass der Ofen mit der einen Elektrode den positiven Pol, die andere

Elektrode, die gegen den Ofen isoliert ist, den negativen Pol darstellen. In den Stromkreis ist ein Wasserwiderstand von Haber und Geibert (Zeitschrift für Elektrochemie, 1903, 4) eingeschaltet, der zur Regulierung der Stromstärken diente. Die verwendete Energieart war Gleichstrom.

Schmelzarbeit.

Zur Ausführung der Schmelzversuche wurden die oben beschriebenen Molybdänstifte in Klemmen eingespannt und diese auf die Elektrodenköpfe aufgeschraubt. Dann wurde der Ofen luftdicht verschlossen und mit einer elektrisch betriebenen Luftpumpe evakuiert. Nachdem der Druck im Ofen auf ca. 40 mm gesunken war, liess man sorgfältig gereinigten Wasserstoff einströmen und evakuierte wieder. Die Oeffnung für die Zuleitung des Wasserstoffs befand sich am höchsten, die für die Luftpumpe am tiefsten Punkt des Ofenraumes, sodass nach mehrmaliger Wiederholung der Wasserstoffzufuhr und des Auspumpens die Luft vollständig aus dem Schmelzraum verdrängt war, und dieser nur noch verdünnten Wasserstoff enthielt. Nun wurde der Strom eingeschaltet und die Elektroden bis zur Berührung der Stiftspitzen gegen einander bewegt. Ein kurz aufleuchtender Funken war das Zeichen, dass eine leitende Berührung stattgefunden hatte. Bei behutsamer Rückwärtsbewegung der einen Elektrode kam dann zwischen den Spitzen ein Lichtbogen zustande. Dieser dehnte sich höchstens auf eine Länge von 6 mm aus und riss bei grösserem Elektrodenabstand sofort ab, weshalb die Elektrodenbewegung mit äusserster Vorsicht stattzufinden hatte. Die Beobachtung des Lichtbogens konnte wegen des stark blendenden Lichtes nur durch tiefdunkles Rubinglas ausgeführt werden. Bei einer Stromstärke von 40—50 Ampère und einer Spannung von 65 Volt begann die Stiftspitze anzuschmelzen. Das

geschmolzene Metall wurde in Form von winzigen Kugeln in den Ofenraum geschleudert. Bei Steigerung der Stromstärke bis 100 Ampère schmolzen die beiden Stifte in grossen Tropfen ab. Da sich durch das Abschmelzen der Elektrodenabstand rasch vergrösserte, musste in gleichem Masse die eine Elektrode vorwärts bewegt werden. Das geschmolzene Metall rann längs der Stifte herab und erkaltete wenige Millimeter unterhalb der Schmelzstelle. Solange das flüssige Metall im Lichtbogen war, befand es sich in siedendem Zustand und sandte Dämpfe nach allen Seiten hin aus.

Bald aber machten sich einige Uebelstände bemerkbar. Wie schon erwähnt, lief das geschmolzene Metall an der Seite der Stifte herab, um dort zu erstarren. Es war nun nicht zu vermeiden, dass das schon geschmolzene Molybdän durch den sich fortwährend verkürzenden Stift immer wieder in den Bereich des Lichtbogens kam, wobei dann jedesmal ein Teil verdampft wurde. Ausserdem trat noch folgende Schwierigkeit sehr oft auf. Wenn sich am oberen Stifte ein Tropfen geschmolzenen Materials gebildet hatte, so blieb dieser infolge der Kohäsion noch eine Zeitlang oben hängen. War er dann schwer genug, um abtropfen zu können, so verlängerte er sich etwas und erreichte meistens den unteren Stift, während er mit dem oberen noch in Berührung stand. Im Nu erlosch der Flammbogen und die beiden Stifte waren dann so dauerhaft aneinander geschweisst, dass bei einem Versuch sie gewaltsam zu trennen, diese entweder aus der Elektrodenklemme herausgezogen wurden oder an der Einspannstelle absprangen. In jedem Falle aber musste der Prozess abgebrochen und der Ofen geöffnet werden, was immer, wegen des langwierigen Auspumpens für den nächsten Versuch, einen grossen Zeitverlust bedeutete. Um diese Missstände abzustellen, wurde der Ofen um 90^0 gedreht, sodass die Elektroden nicht mehr senkrecht übereinander, sondern wagrecht nebeneinander zu liegen

kamen. Unter die Stifte wurde ein Teller aus gebranntem Ton gestellt, auf welchen das schmelzende Metall abtropfte. Bis das Molybdän den Teller erreichte, war es meist halb erstarrt, sodass keine Einwirkung auf das Tellermaterial zu befürchten war. Der Umstand, dass bei einem äusseren Ueberdruck von ca. 700 mm Quecksilbersäule durch die Stopfbüchse der bewegten Elektrode etwas Luft in den Ofen drang, kam nicht so sehr in Betracht. Es wurde wohl nach längerer Zeit die Beobachtungsscheibe mit einer Schicht Molybdäntrioxyd überzogen und dadurch die Einhaltung eines konstanten Abstandes zwischen den Spitzen fast verhindert, doch trat dies meistens erst zu einer Zeit ein, in der der Prozess überhaupt unterbrochen werden musste, da die Stifte inzwischen zu kurz geworden waren. So konnte denn das Schmelzen ohne weitere Schwierigkeiten vor sich gehen.

Untersuchung des Schmelzproduktes.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene geschmolzene Molybdän war silberweiss und zeigte lebhaften Metallglanz. Es liess sich gut feilen und ritzte Glas nicht.

Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Konzentrierte Salzsäure löst beim Erhitzen Spuren des Metalls auf. Salpetersäure wirkt oxydierend, bringt aber, sowie sich eine Oxydschicht gebildet hat, keine weitere Veränderung hervor.

Königswasser löst das Metall auf.

Die Analyse wurde wieder durch Schmelzen mit Salpeter ausgeführt.

Wider alles Erwarten zeigte sich das erhaltene Material nicht rein. Die qualitative Analyse ergab, dass zwar kein Silicium und kein Sauerstoff mehr vorhanden waren,

dagegen aber Kohlenstoff und Spuren von Eisen und Aluminium. Es wurde nun durch abermaliges Schmelzen und Steigern der Stromstärke bis 150 Ampère versucht, auch diese Verunreinigungen wegzubringen, doch war jedesmal Kohlenstoff, Eisen und Aluminium in den erhaltenen Schmelzstücken, wenn auch nur in Spuren, nachzuweisen. Ich untersuchte nun vorläufig das erhaltene Material.

Die quantitative Analyse zeigte an, dass das geschmolzene Metall verschieden zusammengesetzt war; doch hatte kein Stück mehr als 1% Verunreinigung. Die besten Resultate waren folgende:

Metall angewandt:	0,1898 g	0,2200 g	0,1956 g
Molybdän gef.	0,1888 g	0,2191 g	0,1950 g
„ %	99,4 %	99,6 %	99,69 %

Verunreinigungen.

Metall	0,1956 g	0,5175 g
Kohlenstoff gefunden	0,0004 g	0,00079 g
„ %	0,205 %	0,2 %
Eisenoxyd u. Aluminiumoxyd	0,0002 g	
Eisen und Aluminium %	0,032 %	

Die spezifische Gewichtsbestimmung wurde wieder mit dem Muthmann'schen Pyknometer ausgeführt.

Pyknometer leer	12,2900 g	10,1502 g
Metall	2,9736 g	0,8582 g
Pyknometer + Metall + Wasser	24,8424 g	22,1765 g
Temperatur t^0	17,5°	19°
Volumen des Pyknometers bei t^0 in gr. Wasser	9,9970 g	11,2868 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,4182 g	0,1187 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,4187 ccm	0,1189 ccm

Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	7,1115	7,2222

In Mittel: 7,2

Da mir die erhaltenen Werte zu niedrig erschienen — Moissan hatte 9,01 gefunden — zertrümmerte ich einige Stücke und fand, dass sie ziemlich grosse Hohlräume aufwiesen. Es wurden daher zu den folgenden Bestimmungen die geschmolzenen Stücke zerschlagen und das Pyknometer nach dem Einbringen des Metalls ins Wasser evakuiert. Bei gewöhnlichem Druck mussten sich dann die Hohlräume mit Wasser füllen.

Resultate:

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g	8,6001 g
Metall	8,1788 g	8,1788 g	8,1788 g
Pyknometer + Metall + Wasser	25,2831 g	25,2829 g	25,2845 g
Temperatur t^0	15^0	$15{,}3^0$	$14{,}7^0$
Volumen d. Pyknometers bei t^0 in gr Wasser	9,3835 g	9,3831 g	9,3840 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,8793 g	0,8791 g	0,8784 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,8801 ccm	0,8799 ccm	0,8792 ccm
Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	9,2942	9,2962	9,30042

In Mittel: 9,30

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g	8,6001 g
Metall	1,2609 g	2,4082 g	8,1788 g
Pyknometer + Metall + Wasser	19,1121 g	20,1380 g	25,2791 g
Temperatur t^0	14^0	$14{,}3^0$	17^0
Volumen d. Pyknometers bei t^0 in gr Wasser	9,3847 g	9,3844 g	9,3811 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,1326 g	0,2547 g	0,8809 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,1327 ccm	0,2549 ccm	0,8820 ccm
Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	9,4962	9,4482	9,2742

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g	10,1502 g
Metall	2,1912 g	0,9886 g	0,8582 g
Pyknometer + Metall + Wasser	19,9452 g	18,8696 g	22,2059 g
Temperatur t^0	$14{,}4^0$	$14{,}5^0$	19^0
Volumen d. Pyknometers bei t^0 in gr Wasser	9,3843 g	9,3841 g	11,2868 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,2304 g	0,1032 g	0,0893 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,2306 ccm	0,1034 ccm	0,0894 ccm
Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 40°C	9,5042	9,5622	9,6002

In Mittel: 9,5

Die Schwankung der einzelnen Werte ist wohl auf einen verschiedenen Gehalt an Verunreinigungen zurückzuführen.

Die früher für das spezifische Gewicht des Molybdäns geltenden Werte waren 8,6, 8,8 und schliesslich des Moissan'schen 9,01.

Es ist aus den obigen Messungen leicht zu ersehen, dass diese Werte zu niedrig angegeben sind.

Entfernung der Verunreinigungen.

Das vorliegende Material war wohl nahezu rein, da aber die gestellte Aufgabe lautete: Chemisch reines, geschmolzenes Molybdän herzustellen, konnte jenes Produkt nicht genügen.

Um eine vollkommene Reinigung zu erzielen, handelte es sich darum, die Elemente Kohlenstoff, Eisen und Aluminium zu entfernen.

Man versuchte durch Ausziehen des Biermann'schen Metallpulvers mit Säuren den Eisen- und Aluminiumgehalt herabzusetzen, was auch nach mehrmaliger

Behandlung mit Salzsäure gelang. Es ging dabei auch ein geringer Teil des Molybdäns in Lösung. Eine vollständige Entfernung der beiden fremden Metalle gelang indessen auf diesem Wege nicht, es blieben immer noch Eisen und Aluminium, wenn auch in geringer Menge, im Pulver zurück und waren dann bei der qualitativen Analyse des geschmolzenen Molybdäns in Spuren nachzuweisen.

Um den Kohlenstoff zu entfernen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Es war beobachtet worden, dass Stifte, die länger als gewöhnlich an der Luft gefrittet worden waren, ein Schmelzprodukt lieferten, das weitaus weniger Kohlenstoff enthielt als die sonstigen. Offenbar war diese Erscheinung darauf zurückzuführen, dass sich am Stifte Molybdänoxyde gebildet hatten, deren Sauerstoff beim Schmelzen den Kohlenstoff in Oxydform zum grössten Teil entfernte. Dass die Entfernung des Kohlenstoffs nicht vollständig war, hatte seinen Grund wahrscheinlich darin, dass das Molybdänoxyd nicht gleichmässig durch die ganze Masse der Stifte verteilt war, sondern ausschliesslich an deren Oberfläche sass. Diese gleichmässige Verteilung konnte aber leicht dadurch bewerkstelligt werden, dass man das Molybdänpulver vor dem Pressen innig mit Molybdäntrioxyd vermischte.

Diese Idee der Reinigung des Molybdäns durch Bildung von leichterflüchtigen Verbindungen der Verunreinigungen sollte nun auch für die Entfernung des Eisens und des Aluminiums fruchtbar gemacht werden. Bekanntlich sind die leichtest flüchtigen Verbindungen dieser Metalle deren Chloride. Es wäre nun zu untersuchen gewesen, ob bei Anwesenheit von Chlor im Stift der Eisen- und Aluminiumgehalt verschwinden würde. Chlorhaltig konnte das Pulver am leichtesten dadurch gemacht werden, dass man es mit Salzsäure längere Zeit stehen liess und nach dem Abgiessen der Säure das abgesetzte Metallpulver nicht auswusch.

Das Biermann'sche Metall wurde demnach für die neuen Versuche folgendermassen vorbereitet:

Das bis zur Mehlfeinheit zerriebene Pulver wurde, mit Salzsäure versetzt, einige Zeit stehen lassen, ausgewaschen und nochmals mit Salzsäure versetzt. Nach abermaligem Auswaschen liess man das Material längere Zeit mit Salzsäure in Berührung. Man rührte dann mit einem Glasstabe um, damit das abgesetzte Pulver aufgewirbelt wurde und goss die Suspension auf eine Nutsche, auf der die Säure durch Absaugen entfernt wurde. Nach längerem Saugen war das Pulver lufttrocken. Nun wurde es in einer Reibschale mit Molybdäntrioxyd innigst gemischt. Wie sich durch Versuch herausstellte, war das beste Mischungsverhältnis 10 g Molybdänpulver zu 1 g Molybdänoxyd.

Das beim Ausziehen mit Salzsäure in Lösung gegangene Molybdän konnte dadurch wieder gewonnen werden, dass man es nach Zusatz von etwas Salpetersäure durch Neutralisation mit Ammoniak in Ammonium-Molybdat überführte. Dieses konnte durch Filtrieren von dem ausgefällten Eisen und Aluminium trennen und durch Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes in Molybdäntrioxyd verwandeln. Das reine Oxyd diente dann als Zusatz zu dem Metallpulver.

Aus dem so präparierten Pulver sollten in der üblichen Weise Stifte hergestellt werden. Da trat nun eine Schwierigkeit auf, die beinahe diese Versuche zum Scheitern gebracht hätte. Es war nämlich, auch unter Anwendung des stärksten Druckes, nicht möglich, aus diesem Material Stifte zu erhalten. Jedesmal wenn das gepresste Produkt aus der Form genommen werden sollte, zerfiel es in einzelne Brocken, die beim Berühren noch weiter zerbröselten. Die Anwendung eines Bindemittels schien ausgeschlossen, da durch ein solches eine erneute Verunreinigung des Metalls erfolgt wäre.

Nun war schon früher aufgefallen, dass das präparierte Pulver, wenn es etwas Wasser enthielt, von tonähnlicher Konsistenz war. Es wurde nun untersucht, was bei langsamen Trocknen des Materials an der Luft eintreten würde. Es zeigte sich, dass das getrocknete Produkt eine zusammenhängende Masse von ziemlicher Festigkeit bildete, etwa wie lufttrockener Lehm. Bei vorsichtigem Erhitzen wurde die Haltbarkeit erhöht und nach einigem Glühen die Härte der früheren gefritteten Stifte erreicht. Es konnten also nach dieser Methode, die zudem noch viel einfacher war als das langwierige Pressen, Stifte hergestellt werden. Auch konnte man diesen nun eine beliebige Form geben. Die Ausführung ging so vor sich, dass man dem trockenen Pulver, nachdem das Molybdäntrioxyd gut beigemischt war, einige Tropfen Wasser zufügte bis eine knetbare Masse entstand. Aus dieser wurden auf einer Glasscheibe längliche Prismen geformt, die ungefähr die Gestalt der früheren Stifte hatten. Nach ca. 24stündigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur waren sie soweit erhärtet, dass man sie weiter bearbeiten konnte.

Als die so hergestellten Stifte nach dem früheren Verfahren gefrittet werden sollten, trat noch einmal ein Umstand in Erscheinung, der den nun fast bis zum Schmelzen gediehenen Versuch zu vereiteln drohte. Die getrockneten Stücke waren nicht leitend. Durch Erhitzen in verschiedenen Gasen wurden sie zwar härter, aber den Strom leiteten sie nach wie vor nicht. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte die sein, dass niedere Oxyde des Molybdäns, die sich beim Trocknen an der Luft gebildet hatten und die als Bindemittel fungierten, als Isolatoren die einzelnen Molybdänteilchen umgaben und so die Stromleitung verhinderten. Es wurden die verschiedensten Versuche angestellt, die sämtlich fehl schlugen, bis endlich folgende Operation die Leitfähigkeit des Materials herstellte.

Zwei zugespitzte, von früheren Schmelzversuchen stammende Stifte wurden mit ihren breiten Enden der eine an den positiven, der andere an den negativen Pol einer Stromleitung durch Klemmen befestigt. Eingeschaltet wurde ein Strom von ca. 10 Ampère bei 65 Volt. Dann setzte man die Spitzen auf ein Stück des getrockneten Produkts und zwar beide auf ein und dieselbe Stelle, sodass sie sich berührten und ein Kontakt zwischen ihnen hergestellt war. Nun entfernte man sie langsam von einander, aber so, dass sie immer mit dem leitend zu machenden Stift in enger Berührung blieben. Da zeigte sich denn nun, dass das geformte Material wirklich die Stromverbindung zwischen den sich von einander entfernenden Spitzen übernahm. Der Weg des Stromes in dem behandelten Stück war durch eine fadendünne, hellglühende Linie bezeichnet, die genau dem Gang der Spitzen folgte. Nach kurzer Zeit nahm die Intensität des ausgesandten Lichtes stark ab, dafür wurde aber der Stromweg breiter. Bei Steigerung der Stromstärke wurde das Leuchten wieder heller, nahm dann rasch ab, wobei sich der Querschnitt der leitenden Stellen in gleichem Masse vergrösserte. Schliesslich kam das ganze Stück auf Rotglut, in welchem Stadium dann der Strom ausgeschaltet wurde. Der erkaltete Stab hatte das Aussehen der früher hergestellten, zeigte beim Anfeilen Metallglanz und besass eine ausserordentliche Festigkeit.

Es wurden nun Schmelzversuche mit dem neuen Material nach der schon beschriebenen Methode ausgeführt. Das Resultat fiel ganz den gehegten Erwartungen gemäss aus. Die genau ausgeführten qualitativen Analysen ergaben, dass das geschmolzene Metall vollständig frei war von irgend welchen anderen Elementen. Die quantitative Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Metall angew.	0,1033 g	0,1446 g	0,0903 g
Mo O_3 gef.	0,1549 g	0,2173 g	0,1353 g
Molybdän %	99,97 %	100,14 %	99,89 %

Einige Schmelzversuche in reinem Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck hatten keinen Erfolg. Das Metall zersprühte in kleine Teilchen, der Flammenbogen war sehr lang.

Bei Versuchen in Stickstoff oder in Ammoniak zu schmelzen, ergab es graubraune, poröse Massen von Molybdänstickstoffverbindungen.

Untersuchung des reinen, geschmolzenen Molybdäns.

1. Physikalische Eigenschaften.

Das reine geschmolzene Molybdän ist silberweiss und zeigt lebhaften Metallglanz. Waren im Schmelzofen noch Spuren von Sauerstoff vorhanden, so konnte man an den geschmolzenen Stücken gelbe bis gelbbraune Anlauffarben beobachten, die durch Reiben mit Sand oder durch Erhitzen in Wasserstoff sofort der eigentlichen silberweissen Färbung Platz machten.

Die Härte nach der Mohs'schen Skala ausgedrückt liegt bei 5,5.

Die Schmelzstücke lassen sich durch vorsichtiges Hämmern etwas deformieren, springen aber leicht. Die Bruchfläche ist weiss und feinkörnig. Erhitzt man die Stücke in einer Wasserstoffflamme bis zur Rotglut, so sind sie hämmerbar; diese Eigenschaft verschwindet jedoch während des Erhitzens, da die Anwesenheit von Sauerstoff nicht auszuschliessen ist und das glühende Stück durch Oxydation spröde wird.

In der Flamme des Bunsenbrenners kommt das Molybdän zur hellen Rotglut. Es entweicht dabei etwas Molybdäntrioxyd in Form eines weissen Rauches. Die erkalteten Stücke sind, wenn das Erwärmen längere Zeit währte, viel härter und spröder als vorher, sodass sie manchmal Glas ritzen.

Im Knallgasgebläse glüht das Material mit einem intensiv blendenden, gelblich weissem Lichte unter Entwicklung eines starken weissen Rauches von Molybdäntrioxyd. Selbst in der höchsten Weissglut konnte kein Schmelzen auch der ganz dünnen Kanten oder Spitzen beobachtet werden.

Im Gasolin-Knallgasgebläse — Gemisch niedrig siedender Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff, mit welchem eine ähnliche Wärmekonzentration erreichbar ist, wie mit dem gewöhnlichen Knallgas — traten am Anfang die gleichen Erscheinungen wie die oben beschriebenen auf. Nach kurzer Zeit konnte man jedoch sehen, dass dünne Kanten unscharf wurden, während spitze Ecken rund schmolzen. Durch die ausserordentliche Härte und die spätere Analyse war bewiesen, dass das Molybdän beim Glühen in kohlenstoffhaltigen Heizgasen Kohlenstoff aufnimmt. Feine Spitzen an den in der Leuchtgasflamme oder Gasolin-Knallgasgebläse vorhergeglühten Schmelzstücken schmolzen auch im gewöhnlichen Knallgas ab. Ein Zeichen dafür, dass Kohlenstoffaufnahme den Schmelzpunkt des Molybdäns bedeutend herabzusetzen vermag.

Spezifische Wärme.

Die Feststellung der spezifischen Wärme des Molybdäns wurde mit einem vierwandigen, luftleergepumpten Dewar'schen Zylinder vorgenommen. Dieser war wärmedicht in einen kalorimetrischen Apparat eingebettet. Das Thermometer gestattete die Ablesung von Hundertel Graden, während die Tausendel geschätzt wurden. Die Beobachtung erfolgte durch ein Fernrohr in einigen Metern Abstand von der Apparatur. Der Wasserwert der letzteren war durch Versuche mit chemisch reinem Silber auf 8,00 cal. festgestellt worden.

Die Ausführung ging so vor sich, dass man das auf Siedetemperatur des Wassers erhitzte Molybdän in das 100 g Wasser von gewöhnlicher Temperatur ent-

haltende Kalorimetergefäss warf und die Temperaturerhöhung feststellte. Es wurden folgende Werte gefunden:

Metall	10,5366 g	13,7220 g	11,9064 g	16,2328 g
Anf. Temp.	16,710°	17,010°	17,470°	17,410°
End. Temp.	17,070°	17,480°	17,875°	17,970°
Tem. Diff.	0,360°	0,470°	0,405°	0,560°
Siedep. d. Wasser	98,30°	98,30°	98,30°	98,30°
Wasserwert des Gefässes	8,00cal.	8,00cal.	8,00cal.	8,00cal.
Spez. Wärme	0,04594	0,04600	0,04609	0,04638

Mittelwert: 0,0461

Die Atomwärme des Molybdäns berechnet sich daraus zu der Zahl 4,4.

Defacqz und Guichard (Ann. Chim. Phys. 24) fanden für die spezifische Wärme des unreinen Molybdäns 0,070—0,076. Regnault (Ann. Chim. Phys. 73) bestimmte sie zu 0,07218. Nordmeyer (Ber. d. d. Phys. Ges. 6, 1908) stellte sie auf 0,062 fest.

Die letzte Messung stammt von William Richards, welcher dafür 0,0555 fand.

Es scheinen alle diese Werte zu hoch zu sein.

Spezifisches Gewicht.

Die Fixierung dieser Grösse wurde zuerst mit ganzen Stücken ausgeführt:

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g
Metall	0,4408 g	0,4408 g
Pyknometer + Metall + Wasser	18,3806 g	18,3805 g
Temperatur t°	15°	15°
Vol. des Pyknometers bei t° in gr Wasser	9,3835 g	9,3835 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,0438 g	0,0439 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,0439 ccm	0,0440 ccm
Spez. Gew. bez. den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	10,0550	10,0412

Pyknometer leer	8,6001 g	8,6001 g
Metall	3,0689 g	3,0689 g
Pyknometer + Metall + Wasser	20,7460 g	20,7450 g
Temp. t°	16°	16,8°
Gew. d. verdr. Wassers	0,3053 g	0.3054 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,3055 ccm	0,3056 ccm
Vol. des Pyknometers bei t° in gr Wasser	9,3823 g	9,3814 g
Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser von 4°C	10,0462	10,0442

Mittelwert: 10,0466

Die spezifische Gewichtsbestimmung von zertrümmerten Stücken ergab folgende Werte:

Pyknometer leer	12,2900 g	12,2900 g
Metall	5,2028 g	4,3616 g
Pyknometer + Metall + Wasser	26,9812 g	26,2182 g
Temperatur t°	17,5°	17,5°
Volumen d. Pyknometers bei t° in gr Wasser	9,9970 g	9,9970 g
Gew. d. verdr. Wassers	0,5086 g	0,4272 g
Vol. d. verdr. Wassers	0,5093 ccm	0,4278 ccm
Spez. Gew. bez. auf den luftleeren Raum u. Wasser v. 4°	10,2202	10,2000

Mittelwert: 10,2101

Dieser Wert dürfte wohl dem absolut richtigen am nächsten kommen.

Moissan bestimmte das spezifische Gewicht des Molybdäns zweimal: Zuerst fand er 8,6; dies Metall enthielt jedoch viel Kohlenstoff. Die Dichte seines, wie er angibt, reinen Molybdäns betrug 9,01. Dass diese Zahl nicht ganz richtig ist, geht schon aus den für das 99,6%-ige Molybdän festgestellten spezifischen Gewichts hervor. Noch grösser ist die Differenz zwischen der Moissan'schen Zahl und dem spezifischen Gewicht des reinen geschmolzenen Molybdäns = 10,2.

Das Atom-Volumen berechnet sich aus der obigen Dichte zu 9,4.

Die auf die früheren spez. Gew. des Molybdäns bezogenen Werte betrugen:

spez. Gew.	At. Vol.
8,6	11,1
9,01	10,6

---

2. Chemische Eigenschaften.

Die silberweisse Farbe des Molybdäns bleibt beim Liegen an gewöhnlicher Zimmerluft ziemlich lange bestehen. Nach und nach überzieht sich das Metall mit einer messinggelben bis bronzefarbenen Oxydschicht. In Laboratoriumsluft verschwindet der silberweisse Glanz sehr schnell unter einer missfarbenen Schicht von Molybdänverbindungen.

Beim Erhitzen an der Luft geht die Oxydation rascher vor sich; pulverisiertes Molybdän verglimmt dabei vollständig zu Molybdänsäure-Anhydrid.

Erwärmt man Molybdän in Sauerstoff, so sind am Anfang eine Reihe von Anlauffarben wie gelb, braun, blau, blaurot und schwarz zu beobachten. Der schwarze Körper glüht dann plötzlich auf und verbrennt mit hellem weissen Lichte zu gelblichweissen Molybdäntrioxyd. Das Metallpulver brennt im Sauerstoffstrom nach dem Einleiten der Reaktion von selbst weiter, während bei grösseren Metallstücken die Verbrennung mit dem Erhitzen von aussen aufhört.

Glüht man Stücke von geschmolzenem Molybdän, die mit Anlauffarben überzogen sind, im Wasserstoffstrom, so wird ihre Oberfläche weiss und metallglänzend. Reines silberweisses Molybdän erleidet beim Glühen in Wasserstoff keinerlei Veränderung. Das Gewicht der Stücke ist nach dem Erhitzen genau so gross wie vorher.

Leitet man einen Strom von gasförmigen Kohlenwasserstoffen über erhitztes Molybdän, so nimmt dieses Kohlenstoff auf.

Mo vor d. Ueberleiten v. Kohlenwasserstoffen	1,3266 g
„ nach „ „ „ „ „	1,3280 g
aufgenommener Kohlenstoff	0,0014 g

In Holzkohlenpulver geglühtes Molybdän nimmt ebenfalls Kohlenstoff auf und wird dadurch härter.

Chlorgas bildet auf dem Molybdän sofort einen blauschwarzen Ueberzug. Beim Erwärmen verschwindet dieser in Form eines dunkelrotbraunen Dampfes. Das Molybdän glüht dabei auf und verbrennt im konstanten Chlorstrom ohne weitere Wärmezufuhr von aussen unter Entwicklung der schon erwähnten Dämpfe vollständig zu Molybdänpentachlorid. Dieses setzt sich an den kälteren Teilen des Verbrennungsrohres als dunkelblauer Beschlag ab.

Brom und Bromwasser erzeugen auf den Metallstücken einen gelblichweissen Ueberzug von Molybdänbromid. Bromwasser wird beim Schütteln mit pulverisiertem Molybdän sofort entfärbt.

Verdünnte Salzsäure ist auch beim Kochen ohne Einwirkung auf das geschmolzene Metall. In der konzentrierten Säure finden sich nach längerem Erhitzen Spuren von Molybdän aufgelöst.

Salpetersäure wirkt in verdünntem Zustande in der Kälte nicht sofort ein. Beim Erwärmen färben sich die Stücke gelb, braun, blau und sind schliesslich von einer Schicht Molybdäntrioxyd überzogen, die eine weitere Einwirkung der Säure verhindert. Bei diesem Vorgang findet Entwicklung von Stickoxydgasen statt. Konzentrierte Salpetersäure bildet sofort einen Ueberzug von Oxyd. Auch hier wirkt der Ueberzug schützend gegen weitere Veränderung des Metalls durch die Säure. Alkalien lösen das Oxyd sofort auf, so dass dann die Ober-

fläche eines Stückes wieder weiss und metallglänzend erscheint.

Das Gemisch Salpetersalzsäure löst das Molybdän auf zu Chlorid. Erwärmt man, um die Zersetzung zu beschleunigen, so entweicht mit dem Chlor gasförmiges Molybdänpentachlorid. Letzteres ist durch die charakteristische Flammenfärbung und durch Einleiten der Dämpfe in Schwefelammonium nachweisbar.

Verdünnte, wie konzentrierte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an.

Bei wochenlangem Stehen in Wasser färbt sich dieses durch Bildung niederer Molybdänoxyde blau. Das Metall ist dann von einer gelbbraunen Oxydschicht überzogen. Leitet man luftfreien Wasserdampf über erhitztes Molybdän, so wird dieses gelb, braun und schliesslich blau gefärbt. Eine weitere Einwirkung ist selbst beim Glühen des betreffenden Materials nicht zu konstatieren.

Molybdän vor d. Glühen in Wasserdampf	1,0838 g
„ nach „ „ „ „	1,0839 g
Gewichtszunahme	0,0001 g

Die geringe Gewichtszunahme lässt erkennen, dass die gebildete Oxydschicht sehr dünn ist.

Bei Alkalien konnte keine Einwirkung auf das Molybdän beobachtet werden.

Geschmolzenes Kalium- oder Natriumnitrat lösen das Metall unter Entwicklung von viel Stickoxydgas ziemlich energisch auf. Es werden dabei die betreffenden Molybdate gebildet. Erwärmt man nur so weit, dass der Salpeter bezw. das gebildete Molybdat eben noch flüssig bleiben, so wird das vorhandene Molybdän quantitativ in Molybdat übergeführt. Durch Steigerung der Wärmezufuhr findet die Reaktion immer heftiger statt, bis schliesslich das Metallstück aufglüht und in der brodelnden Flüssigkeit umhergeschleudert wird. Nach kurzer Zeit wird das Metall durch die Gasblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit getragen und rotiert dann auf die-

ser ähnlich wie metallisches Natrium auf Wasser. Es entweicht dabei neben Stickoxyden ein weisser Rauch von Molybdäntrioxyd. Nach dem Aufglühen des Molybdäns ist ein weiteres Erhitzen von aussen unnötig. Der Prozess geht dann bis zur Umwandlung des letzten Restes von Metall in Molybdat allein vor sich. Die Reaktionswärme ist hiebei so gross, dass die nach aussen abgegebene Wärme dadurch mehr als ersetzt wird und der Wärmezustand des Reaktionsgemisches nicht unter den Schmelzpunkt von Salpeter und Molybdat und unter die nötige Reaktionstemperatur sinkt.

Verbrennungswärme.

Die Verbrennungswärme des Molybdäns wurde mit Hilfe der Kröcker'schen Bombe gemessen. Das Verfahren ist von Muthmann und Weiss in Liebigs Annalen 331 S. 37 für andere Metalle schon veröffentlicht. Das Molybdän verbrennt im komprimierten Sauerstoff vollständig zu Molybdäntrioxyd. Dieses bleibt zum Teil im verwendeten Chamotteschälchen im geschmolzenen Zustande zurück, zum Teil bedeckt es in Form von weissgelben Flocken die Wände der Bombe. Die Verbrennungstemperatur steigt also bis zur Verdampfung des Molybdäntrioxyds bei einem Druck von ca. 30 Atmosphären. Das Verbrennungsprodukt löst sich in Ammoniak vollständig zu Ammonium-Molybdat auf.

Die erhaltenen Werte für die Verbrennungswärme des Molybdäns sind aus unten stehender Tabelle ersichtlich:

Metall	0,5330 g	2,6258 g	2,1064 g
Anf. Temp.	15,569°	14,788°	15,590°
End. Temp.	15,898°	16,432°	16,943°
Diff.	0,329°	1,644°	1,353°
Wasserwert des Kolorimeter gef.	413,8 cal.	413,8 cal.	413,8 cal.
Wasser	2400 g	2400 g	2400 g

Gesamtwasserwert	2813,8 cal.	2813,8 cal.	2813,8 cal.
Wärmeentwickl.	925,74 cal.	4625,8 cal.	3807,08 cal.
Verbrennongswärme d. Eisendrahtes	44,48 cal.	44,48 cal.	44,48 cal.
Wärme aus d. Mo	881,26 cal.	4581,32 cal.	3762,60 cal.
Verbrennungswärme v. 1 g Molybdän	1756,8 cal.	1744,8 cal.	1786,3 cal.

Mittel: 1756cal

Verbr. W. pro 1 Aequivalent 28,096 Cal.

Delepine (Bull. Soc. Chem. Paris 29) hat für die Verbrennungswärme des Molybdäns gefunden:

$$Mo + 3O = MoO_3 + 167 \text{ Cal.}$$

Daraus berechnet sich ein Aequivalent zu 27,84 Cal. Die beiden Zahlen weichen nicht viel von einander ab.

Legierungen.

Nach Stavenhagen und Schuchard (Ber. d. d. Chem. Ges. 35) legiert sich das Molybdän mit Uran, Wolfram, Chrom, Titan, Eisen, Kobalt, Antimon und Blei. Nach Feree mit Quecksilber und nach Sargent mit Wismut, Mangan und Nickel. Mir selbst gelang es, ausser einigen oben schon erwähnten Metallen, Platin und Kupfer mit Molybdän zu legieren.

Analytische Bestimmungsmethoden für Molybdän.

Zur Auflösung des metallischen Molybdäns wurde, wie schon öfter erwähnt, schmelzender Kalisalpeter benützt. Die dabei entstehende Schmelze ist in Wasser leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit Ammoniak, so fallen, wie zuerst angenommen wurde, Eisenhydroxyd, Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd aus, während das Molybdat in Lösung bleibt. In das Filtrat leitet man dann unter Erhitzen Schwefelwasserstoff ein, bis eine rotbraune Färbung eingetreten ist. Man setzt dann noch etwas Schwefelammonium zu und zersetzt das gebildete

Ammoniumsulfomolybdat mit verdünnter Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Molybdäntrisulfid enthält fein verteilten Schwefel und wird auf einem gewogenen Filter aufgefangen. Nach mehrmaligem Auswaschen wird getrocknet und gewogen. Da das Molybdäntrisulfid elementaren Schwefel enthält, wird ein Teil des Niederschlags in einen Rosetiegel abgewogen und mit Wasserstoff zu Molybdändisulfid reduziert. Der Gehalt dieses Teils an Molybdän wird auf den ganzen Niederschlag umgerechnet.

So beschreibt M a i (Diss. 1906) sein Verfahren zur Analyse von Molybdän.

Ich versuchte ebenfalls diese Methode zu benützen, doch bekam ich nie gleichmässige Resultate. Sie differierten oft um 6—8%.

Nach meinen Beobachtungen kommt dies davon, dass der freie Schwefel, der mit dem Molybdäntrisulfid ausgeschieden wird, sich beim Filtrieren hauptsächlich am oberen Teil des Filters absetzt, während im unteren Teile fast reines Molybdäntrisulfid sich befindet. Nimmt man nun den aliquoten Teil von oben, dann findet man beim Umrechnen auf den Gesamtgehalt zu wenig, nimmt man ihn von unten, zu viel Molybdän. Die Methode wurde nun so abgeändert, dass der Niederschlag von Molybdäntrisulfid zusammen mit dem Schwefel nicht mehr auf einem Filter, sondern in einem gewogenen Goochtiegel abfiltriert wurde. Diesen Tiegel stellte man dann in einen grösseren Rosetiegel und reduzierte den ganzen Niederschlag zu Molybdändisulfid durch Erhitzen in Wasserstoff. Es musste darauf geachtet werden, dass der äussere Tiegel nur in gelinde Rotglut kam, da sonst das Sulfid zum Teil zu Metall reduziert worden wäre. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom, konnte durch Wägen das Gewicht von Molybdändisulfid direkt festgestellt werden. Die Resultate waren annehmbar.

Fast das gleiche Verfahren arbeiteten Biltz und Gärtner (Ber. d. d. Chem. Ges. 39) aus, ohne dass ich damals Kenntnis davon bekam.

Bei nochmaliger genauer Nachprüfung der Methoden zur Trennung des Eisens und Aluminiums von Molybdän, wie sie von Mai (Diss. 1906) und von Biltz und Gärtner angegeben sind, war folgendes konstatiert worden.

Wenn man eine Lösung, die Molybdänverbindungen neben Eisensalzen enthält, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, dann fällt nicht, wie Mai angibt, Eisenhydroxyd aus, sondern das Molybdat des Eisens. Beim Filtrieren bleibt dieses auf dem Filter zurück und man findet dann immer zu viel Eisen und zu wenig Molybdän. Auch die Metalle der alkalischen Erden werden unter diesen Umständen mitgefällt als Molybdate. Selbst bei längerem Kochen dieser Niederschläge mit Schwefelammonium, wie es Biltz und Gärtner anraten, ist es nicht möglich, das Molybdän vollständig von den anderen Metallen zu trennen. Es kann also diese Methode zur quantitativen Trennung des Molybdäns von den Metallen der zweiten und dritten Gruppe nicht verwendet werden. Das Verfahren wurde nun so abgeändert.

Man leitet in die saure Lösung, die die zu trennenden Metalle erhält, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Dann versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und kocht solange, bis alles Molybdäntrisulfid in Lösung gegangen ist. Die abzutrennenden Metalle der Schwefelammonium-Gruppe bleiben beim Filtrieren als Sulfide oder Hydroxyde zurück, während alles Molybdän als Ammoniumsulfomolybdat im Filtrat sich befindet. Dieses lässt man zum Ausfällen des Molybdäntrisulfids am besten in einem dünnen Strahl in stark verdünnte Schwefelsäure laufen und filtriert sofort in einen gewogenen Goochtiegel ab. Das weitere Verfahren ist schon oben angegeben.

Diese Bestimmungsmethode lieferte viel bessere Ergebnisse als die erste, doch war auch mit ihr eine genaue Feststellung des Molybdängehaltes nicht ganz möglich. Der Grund liegt darin, dass beim Reduzieren des Molybdäntrisulfides der Moment, in dem nur reines Molybdändisulfid vorhanden ist, nicht genau festgestellt werden kann. Man muss sich einerseits davor hüten zu wenig zu erhitzen, da sonst nicht alles Molybdäntrisulfid reduziert wird, andererseits aber darf man nicht zu stark glühen, da in diesem Falle die Reduktion des Sulfides bis zu Metall stattfinden würde.

Man suchte deshalb nach einem exakteren Verfahren. Da die massanalytischen Bestimmungsmethoden in einer grossen Anzahl von Veröffentlichungen eine abfällige Kritik erfahren, beschränkte man sich auf die Prüfung der bekannten gewichtsanalytischen Ausführungen. Unter diesen schien, abgesehen von den schon besprochenen, das Verfahren von Euler und Friedheim (Ber. d. d. Chem. Ges. 28, 2063) das einfachste zu sein.

Es wird dabei das Molybdän aus dem Ammoniumsulfomolybdat mit Säure als Molybdäntrisulfid ausgefällt und der Niederschlag auf dem Filter zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen erhitzt man das Filter mit dem Niederschlag im bedeckten Tiegel bis keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen. Dann wird an der Luft erhitzt bis alles Sulfid in Molybdäntrioxyd übergegangen ist. Das Ende der Reaktion ist dann eingetreten, wenn kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Nun wird das gebildete Molybdäntrioxyd in Ammoniak aufgelöst, von den unverbrannten Kohleteilchen durch Filtrieren getrennt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch gelindes Glühen in Molybdäntrioxyd verwandelt; dieses wird dann gewogen.

Diese Methode würde ein sehr exaktes und einfaches Arbeiten gestatten, wenn nicht das Auflösen und

Filtrieren des Molybdänsäureanhydrids stattfinden müsste, da hier eine starke Fehlerquelle vorzuliegen scheint. Die letztere Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt.

Um das Aufnehmen des Molybdäntrioxydes, das ja nur wegen der unverbrannten Kohle aus dem Filter vorgenommen wird, zu umgehen, benützt man eben kein Papierfilter, sondern man fängt das Molybdäntrisulfid im gewogenen Goochtiegel auf. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlags, wird das Sulfid durch gelindes Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt. Durch Wägung des Goochtiegels nach der Oxydation erhält man das Gewicht des Molybdäntrioxydes.

Diese auch von Friedheim angegebene Methode lieferte unter allen angewandten Verfahren die zuverlässigsten Werte.